Ueber die Constitution

der

FUMARSÄURE UND DER MALEÏNSÄURE.

Ueber

TRIBROMBERNSTEINSÄURE

und

DIBROMACRYLSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

CAMILLE PETRI.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von JOHANN HEINRICH EDUARD HEITZ

Schlauchgasse, 5.

1878.

16

Folgende Untersuchung führte ich in dem Laboratorium und unter der Leitung des Herrn Professor Fittig aus.

Gern erfülle ich die angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Fittig meinen innigsten Dank auszusprechen für die Theilnahme, die er mir durch Rath und That während der Ausführung meiner Arbeit zu Theil werden liess.

Vauquelin war der erste, der Aepfelsäure der trockenen Destillation unterwarf und dabei Maleïnsäureanhydrid erhielt. Durch das Erhitzen der Aepfelsäure stellte Braconnot Fumarsäure dar. Doch wurden diese Säuren durch ihre Entdecker nicht genauer untersucht.

Pelouze[1], der sich 1834 mit der trockenen Destillation der Aepfelsäure eingehend beschäftigte, charakterisirte zuerst die zwei dabei entstehenden Säuren und untersuchte genau die Bedingungen, unter welchen bald die eine, bald die andere sich bildet. Die in Wasser leicht lösliche nannte er Maleïnsäure, die darin schwer lösliche Paramaleïnsäure. Er fand dass sie procentisch ganz genau dieselbe Zusammensetzung $C_4 H_4 O_4$ haben; aus der Analyse ihrer Bleisalze schloss er, dass sie zweibasisch seien.

Liebig wiederholte die Analysen der beiden Säuren und bestätigte die Gleichheit ihrer Zusammensetzung, sowie die Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften.

[1] Liebig's Annalen, 11, 24.

Schon früher hatte Winkler[1] aus dem Extract der Fumaria officinalis die Fumarsäure isolirt und ihre physikalischen Eigenschaften beschrieben.

Demarcay[2] identificirte diese Fumarsäure mit der Paramaleïnsäure von Pelouze mittelst ihrer Analyse, sowie durch die Vergleichung ihrer Eigenschaften.

Dazu fügte 1839 Probst[3] die Glaucumsäure aus Glaucum luteum. Später zeigten Bolley[4] und ebenso Dessaignes[5], dass Fumarsäure sich in den Pilzen befindet und bisher als Boletsäure beschrieben worden war.

Aus der Analyse der Säure und einiger ihrer Salze schloss Regnault[6] auf die Identität der Equisetsäure von Braconnot aus Equisetum fluviatile mit der Maleïnsäure, doch bewies 1853 Baup[7] durch die Darstellung von zwei sauren Salzen und durch nähere Vergleichung ihrer Eigenschaften, dass die Equisetsäure mit der Aconitsäure zu vereinen sei.

In seiner Epoche machenden Arbeit über organische Säuren berücksichtigte Liebig[8] (1838) auch die Fumarsäure und die Maleïnsäure, doch aus Mangel an Thatsachen wusste er nicht, ob er sie als zweibasisch oder einbasisch ansehen sollte. Ueber die Art ihrer Isomerie sprach er nur die Vermuthung aus, die Säuren könnten polymerisch sein.

Im Jahr 1841 bewies Haagen[9], dass man die Ent-

[1] Lieb. Ann., 4, 230.
[2] Lieb. Ann., 12, 16.
[3] Lieb. Ann., 31, 258.
[4] Lieb. Ann., 86, 47.
[5] Lieb. Ann., 89, 120.
[6] Lieb. Ann., 19, 145.
[7] Lieb. Ann., 77, 304.
[8] Lieb. Ann., 26, 168.
[9] Lieb. Ann., 38, 257.

stehung von Fumarsäure und Maleïnsäure aus Aepfelsäure nicht auf dieselbe Weise erklären könne wie die der Meta- und Pyrophosphorsäure aus der Phosphorsäure.

Liebig veranlasste 1844, um einiges Licht auf diese eigenthümliche Isomerie zu werfen, Riekher[1] zum Studium der fumarsauren Salze, und Büchner[2] zu dem der maleïnsauren. Der erste betrachtete die Fumarsäure als einbasisch, wegen Mangel eines sauren Baryum-, Silber- und Magnesiumsalzes. Dem zweiten erschien die Maleïnsäure als zweibasich, da sie mit Leichtigkeit mit diesen Basen saure Salze bildet.

In seinem Traité de chimie organique nahm Gerhardt die Fumarsäure und Maleïnsäure als zweibasisch an und indem er ihnen gleiche Moleculargrösse zuschrieb, drückte er ihre Zusammensetzung durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_2\ O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

aus.

In ein neues Studium trat die Kenntniss der Fumarsäure und der Maleïnsäure durch die Arbeiten von Kekulé[3]. Derselbe wies zuerst auf ihre Zusammengehörigkeit mit den 3 isomeren Säuren, Ita-, Citra- und Mesaconsäure hin. Kekulé hielt wie Gerhardt die Fumarsäure und die Maleïnsäure für zweibasisch, ebenso schrieb er ihnen gleiche Moleculargrösse zu. Am Schluss[4] seiner Arbeit über die Additionsproducte von Wasserstoff und Brom an diese Säuren, sowie an die isomeren Säuren, Ita-, Citra- und Mesaconsäuren, erklärte er ihre Ver-

[1] Lieb. Ann., 49, 21.
[2] Lieb. Ann., 49, 57.
[3] Lieb. Ann., Suppl. Bd. I, 129.
[4] Lieb. Ann., Suppl. Bd. II, 115.

schiedenheit durch Lücken in den Bindungen der Kohlenstoffatome des Radicals. Da es nun zwei Paare solcher Bindungseinheiten geben könne, so erkläre sich die Verschiedenheit der beiden Säuren aus dem Fehlen des einen oder des andern Paares.

Später als diese Idee der Lücken in den Bindungen eine präcisere Form angenommen hatte, nahm Kekulé (1867), die Arbeiten von Swarts über die Vereinigung der Ita-, Citra- und Mesaconsäure mit Bromwasserstoff benutzend, bei der Fumarsäure als Analogon der sich schwer verbindenden Mesaconsäure doppelt gebundene Kohlenstoffatome an; der Maleïnsäure aber schrieb er ihrer viel grösseren Verbindungsfähigkeit wegen freie Valenzen zu.

Inzwischen hatte Kekulé[1] (1864), ohne daraus einen Schluss auf die Constitution zu ziehen, aus beiden Säuren das gleiche Acetylen durch Electrolyse erhalten.

Diese Erklärung der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure von Kekulé, wurde bald von v. Richter[2] seinen Ansichten über Structur zu Liebe verworfen. Trotz der Existenz des Kohlenoxyds konnte sich derselbe nicht zur Annahme freier Bindungseinheiten entschliessen und schrieb:

Maleïnsäure.

$$\begin{array}{l} C \begin{array}{l} -\ COOH \\ -\ COOH \end{array} \\ \| \\ C\ H_2 \end{array}$$

Fumarsäure.

$$\begin{array}{l} C \begin{array}{l} -\ COOH \\ -\ H \end{array} \\ \| \\ C \begin{array}{l} -\ H \\ -\ COOH \end{array} \end{array}$$

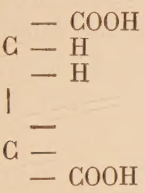
Um aber die Bildung von Bernsteinsäure aus beiden mit der von ihm gegebenen Constitution in Einklang zu

[1] Lieb. Ann., 131, 179.
[2] Zeitschrift für Chemie, IV, 252.

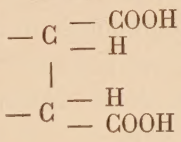
bringen, griff er zu den bequemen durch seine Formel gar nicht begründeten Umlagerungen.

Dieser Ansicht traten 1871 Hübner[1] und Schreiber entgegen. Nach dem sie durch die Bestimmung der Dampfdichte von Maleïnsäureanhydrid und Fumarsäure æthylæther die Annahme einer Polymerie unmöglich gemacht hatten, entschlossen sie sich, da sie sowohl einzelne als zwei unausgeglichene Valenzen an einem Kohlenstoffatom für möglich hielten, für folgende Constitutionsformeln bei:

Maleïnsäure.



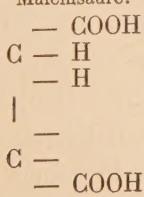
Fumarsäure.



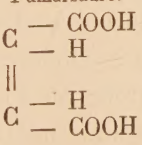
als am besten mit ihren chemischen Eigenschaften übereinstimmend.

Aus den Resultaten der Arbeit von Dorn über die Anlagerung von Bromwasserstoff an die Maleïnsäure und die Fumarsäure, sowie die aus den seinen und denjenigen von Brehm und Landolt über die Additionsproducte von Ita-, Citra- Mesaconsäure, stellte Herr Professor Fittig neben neuen Formeln für diese drei letzten Säuren folgende Constitution für

Maleïnsäure.



Fumarsäure.



auf.

[1] Zeitschr. für Chemie, VII, 712.

Die auf keinen experimentellen Gründen fussenden Formeln von Richter verwarf er, einzelne unausgeglichene Valenzen beim Kohlenstoff, wie sie Hübner und Schreiber bei der Fumarsäure annahmen, hielt er für unwahrscheinlich, da keine Thatsache sie verlange.

Diese Formeln erklären alle von beiden Säuren bekannten Eigenschaften. Nur die Existenz von mehreren Brommaleïnsäuren steht in Widerspruch damit. In der Literatur finden sich Angaben über vier verschiedene Monobrommaleïnsäuren und wenn von diesen auch sehr wahrscheinlich die Metabrommaleïnsäure mit der gewöhnlichen Monobrommaleïnsäure und die Parabrommaleïnsäure mit der Isobrommaleïnsäure identisch sind, so bleiben doch diese beiden Modificationen als jedenfalls verschieden übrig.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, schlug mir Herr Professor Fittig vor, diese beiden Brommaleïnsäuren zu untersuchen.

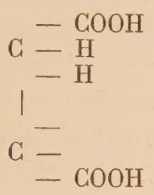
Sind die von Professor Fittig für die beiden Dibrombernsteinsäuren vorgeschlagenen Formeln richtig, so ist es wahrscheinlich dass die Monobrommaleïnsäure, ihrer Entstehung aus Dibrombernsteinsäure nach, ein Maleïnsäurederivat, die Isobrommaleïnsäure aber, da sie aus Isodibrombernsteinsäure entsteht, von der Fumarsäure abzuleiten ist.

Meine Aufgabe bestand zunächst darin, beide Brommaleïnsäuren durch Austauch des Broms gegen Wasserstoff in die entsprechenden bromfreien Säuren überzuführen, um zu erfahren, ob so aus der einen Säure Fumarsäure und aus der andern Maleïnsäure entstehe.

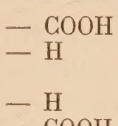
Als diese, von Professor Fittig in seiner Abhandlung über ungesättigte Säuren bereits angekündigte Untersuchung im Gange war, erschien eine Arbeit von

R. Anschütz[1] über denselben Gegenstand. Derselbe tauscht die oben angegebenen Formeln um und schreibt also:

Fumarsäure.



Maleïnsäure.



wie es scheint auf die verschiedene Zersetzbarkeit der beiden Dibrombernsteinsäuren sich stützend und unter Annahme des zweifelhaften Satzes, dass unsymetriche Substitutionsprodukte am beständigsten seien.

Dass diese Ansicht vollständig unzulässig ist, wird sich aus den Resultaten dieser Untersuchung ergeben.

Zur Darstellung der Fumarsäure und der Maleïnsäure wurde das Product der trockenen Destillation der Aepfelsäure mit Wasser behandelt. Aus dieser Lösung wurden durch fractionnirte Krystallisation beide Säuren rein erhalten.

Darstellung der Dibrombernsteinsäure.

Die Dibrombernsteinsäure stellte ich genau nach den Angaben von Kekulé[2] aus Fumarsäure dar. 10 Th. Fumarsäure wurden mit 10 Th. Wasser und 14 Th. Brom 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Brom war vollständig verschwunden und es hatten sich weisse harte Krystalle ausgeschieden. Die erhaltene Dibrombernsteinsäure wurde durch Umkrystallisiren gereinigt.

[1] Berichte d. d. chem. Gesellsch., 10, 1886.
[1] Lieb. Ann., Suppl. Bd. I, 129.

Beim Erhitzen im Capillarrohr blieb sie den Angaben von Perkin entsprechend bis 200° unverändert, dann verknisterte sie, verflüchtigte sich unter Bromwasserstoffabgabe und bei 235° war der erwärmte Theil des Röhrchens leer. Im oberen Theil desselben condensirte sich eine farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Diese Krystalle sind ihrem Schmelzpunkt nach Monobrommaleïnsäure.

Eine Brombestimmung bewies die Reinheit meiner Dibrombernsteinsäure.

0gr,2606 gaben 0gr,3463 AgBr und 0gr,0058 Ag.

	Gefunden.	Berechnet.
Br	58,19	57,97

Ich liess nun Brom und Wasser in denselben Verhältnissen auf Fumarsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Nach Verlauf von 8 Tagen schien eine Veränderung eingetreten zu sein und nach weiterem achttägigen Stehen war fast alles Brom verschwunden. Die umkrystallisirte Masse schied Krystalle aus, die ganz den Habitus der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure hatten.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zeigte die Säure alle Eigenschaften derselben.

Es hatten sich also durch lange dauernde Einwirkung Brom und Fumarsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu Dibrombernsteinsäure vereinigt.

Da nach den Angaben von Kekulé bei der Behandlung der Maleïnsäure mit Brom und Wasser beide Dibrombernsteinsäuren entstehen, so war es interessant zu sehen, ob bei gleicher Behandlung der Fumarsäure nicht auch noch die Isodibrombernsteinsäure entstehe.

Desshalb wurden die Mutterlaugen, die von der bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Dibrombernstein-

säure abgesaugt waren, der freiwilligen Verdunstung im Vacuum überlassen. Es schied sich aber nur die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure aus.

Die Menge Wasser, die bei der Reaction bei Zimmertemperatur zugegen ist, scheint keinen Einfluss auf ihre Dauer zu haben, denn 10 Th. Fumarsäure verbanden sich ebenso rasch mit 14 Th. Brom bei Gegenwart von 10 Th. Wasser, als wenn 100 Th. Wasser zugegen waren.

Darstellung der Isodibrombernsteinsäure.

Durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Maleïnsäure in der Wärme erhielt Kekulé[1] beide Dibrombernsteinsäuren.

Da nach den Versuchen von Dorn[2] Maleïnsäure sich in der Kälte mit Bromwasserstoff verbindet, so war anzunehmen, dass unter denselben Verhältnissen noch leichter die Vereinigung mit Brom stattfinden würde. Der Versuch bestätigte dieses.

Maleïnsäure (10 Th.) wurde mit 14 Th. Brom und wenig Wasser zusammengebracht. In kurzer Zeit erwärmte sich das Gemisch, die Maleïnsäure löste sich vollständig auf und es schied sich bald eine weisse Krystallmasse aus. Nach ungefähr halbstündigem Stehen, ohne dass das Brom vollständig verbraucht war, wurde diese abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus warmem Wasser umkrystallisirt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle waren bromfrei, sie waren Fumarsäure nach ihrem Aussehen, ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und ihrem Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr.

[1] Lieb. Ann., Suppl. Bd. II, 86.
[2] Lieb. Ann., 188, 91.

Die vom Rohprodukt abgesaugten Mutterlaugen wurden im Vacuum der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirten durchsichtige Blättchen aus, die sich wie die Stacheln eines Seeigels gruppirten.

0gr,1901 gaben 0gr,2462 Ag Br und 0gr,0099 Ag.

	Gefunden.	Berechnet für Isodibrombernsteinsäure.
Br	58,16	57,97

Die Krystalle sind sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmelzen sie zwischen 157°-165°, indem sie sich gleichzeitig in Bromwasserstoff und Isobrommaleïnsäure zersetzen. Diese Krystalle sind also Isodibrombernsteinsäure.

Beim Schmelzpunkt fand ich eine geringe Abweichung von den Angaben von Kekulé, da nach ihm die Säure bei 160° schmilzt und sich erst bei 180° zersetzt.

Eine neue Menge Maleïnsäure (10 Th.) wurde wieder mit 14 Th. Brom und 10 Th. Wasser zusammengebracht und bis zum vollständigen Verschwinden des Brom's unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Die ausgeschiedene abgesaugte Krystallmasse gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0gr,2967 gaben 0gr,3690 Ag Br und 0gr,0051 Ag.

	Gefunden.	Berechnet für Dibrombernsteinsäure.
Br	54,17	57,97

Das Produkt war demnach der Hauptmasse nach Dibrombernsteinsäure und als es aus Wasser umkrystallisirt wurde, schieden sich grosse Krystalle von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure aus, die durch ihr Verhalten beim Erhitzen als solche erkannt wurden.

Wie beim ersten Versuch wurden die zuerst abgesaugten Mutterlaugen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schied sich ebenfalls Isodibrombernsteinsäure ab.

Bei der Einwirkung von Brom auf Maleïnsäure entstehen also zunächst nur Fumarsäure und Isodibrombernsteinsäure, bei länger dauernden Einwirkung von Brom aber wird die anfänglich gebildete Fumarsäure in gewöhnliche Dibrombernsteinsäure übergeführt. Einzig und allein darin liegt der Grund, dass aus der Maleïnsäure bei Kekulé's Versuch beide Dibrombernsteinsäuren gebildet wurden, während, wie aus obigen Versuchen mit Sicherheit gefolgert werden kann, die Maleïnsäure selbst nur Isodibrombernsteinsäure gibt.

Da nach den Versuchen von Dorn die Hälfte der Maleïnsäure beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure in Fumarsäure übergeht, so war es interessant auch die bei der Bromeinwirkung entstehende Menge von Fumarsäure zu bestimmen.

Zu diesem Zweck liess ich unter Abkühlung Brom eine halbe Stunde auf Maleïnsäure einwirken, saugte die abgeschiedenen Kryställchen auf ein gewogenes Filter und wusch mit wenig kaltem Wasser aus. Auf dem Filter blieb nur Fumarsäure.

5,6307 Maleïnsäure gaben auf diese Weise 1,568 Fumarsäure, also 27,85 %. Doch ist dieses nicht die ganze davon entstandene Menge, da beim Verdunsten der abgesaugten Lösung im Vacuum sich noch Fumarsäure ausschied, die in einer Lösung von Isodibrombernsteinsäure beträchtlich löslicher zu sein scheint als in Wasser.

Nach diesen Versuchen schien es mir nicht zweckmässig zur Darstellung grösserer Mengen von Isodibrombernsteinsäure bei der Bildung von Fumarsäure die

Reaction zu unterbrechen, sondern ich liess immer beide Dibrombernsteinsäuren entstehen, die sich leicht trennen lassen.

Zweckmässig zeigte es sich, 10 Th. Maleïnsäure mit 10 Th. Wasser und 14 Th. Brom ein bis zwei Tage stehen zu lassen, dann von den entstandenen Krystallen die Mutterlauge abzusaugen. Diese Lösung enthielt die grösste Menge Isodibrombernsteinsäure, die sich beim Verdunsten im Vacuum neben wenig gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure in grossen Krystallen ausschied. Durch Behandeln derselben mit wenig kaltem Wasser wurde die Isodibrombernsteinsäure aufgelöst, Dibrombernsteinsäure blieb zurück und aus der Lösung wurde durch Verdunsten im Vacuum reine Isodibrombernsteinsäure gewonnen.

Aus dem abgesaugten Rohproduct wurde durch Ausziehen mit kaltem Wasser noch ein wenig Isodibrombernsteinsäure erhalten. Die rückständige Krystallmasse gab durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewöhnliche Dibrombernsteinsäure.

Darstellung der Monobrommaleïnsäure.

Kekulé[1] gibt an, Dibrombernsteinsäure zersetze sich nicht beim Kochen mit Wasser, ihr Baryumsalz aber zerfalle bei dieser Behandlung in Brombaryum und saures brommaleïnsaures Baryum.

Da aber alle ähnlichen bromsubstituirten Säuren beim Kochen mit Wasser zersetzt werden, so kochte ich 1 Th. Dibrombernsteinsäure mit 20 Theilen Wasser 10 Stunden lang am Rückflusskühler. (Spätere Versuche zeigten dass 2 bis 3 Stunden genügen.) Die Lösung enthielt

[1] Lieb. Ann., Suppl. Bd. II, 90.

Bromwasserstoff. Ich schüttelte sie mit Aether aus und erhielt eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure, die in kleinen wohlausgebildeten Krystallen kristallisirte. Diese Krystalle zeigen alle Eigenschaften der Monobrommaleïnsäure, nur stieg ihr Schmelzpunkt von 125°, wo ich ihn anfangs fand, nach einigem Umkrystallisiren auf 128° und dieses ist in der That der Schmelzpunkt der ganz reinen in grossen Krystallen erhaltenen Säure.

0gr,1994 gaben 0gr,1873 Ag Br und 0gr,0021 Ag.

	Gefunden.	Berechnet für Monobrommaleïnsäure.
Br	40,77	41,02

Wäre die Zersetzung analog derjenigen der Citradibrombrenzweinsäure in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Brommethacrylsäure verlaufen, wäre also aus Dibrombernsteinsäure Bromacrylsäure entstanden, so wäre Kohlensäure während des Kochens aufgetreten. Diese aber konnte nicht nachgewiesen werden. Auch konnte aus der Lösung kein anderes Zersetzungsproduct gewonnen werden. Die Ausbeute war fast quantitativ, so dass die Zersetzung glatt nach folgender Gleichung anzunehmen ist:

$$C_2 H_2 Br_2 (COOH)_2 = H Br + CO_2 + C_2 H Br (COOH)_2$$

Auf diese Weise konnte leicht die zu meinen Versuchen nothwendige Monobrommaleïnsäure gewonnen werden.

Darstellung der Isobrommaleïnsäure.

Nach den Angaben von Kekulé dampfte ich eine wässerige Lösung von Isodibrombernsteinsäure ein und erhielt eine in Wasser leicht lösliche Säure, die bei 160° unge-

fähr schmolz, doch noch ein wenig Isodibrombernsteinsäure zu enthalten schien.

0gr,1667 gaben 0gr,1429 Ag Br und 0gr,0129 Ag.

	Gefunden.	Berechnet für Isobrommaleïnsäure.
Br	42,17	41,02

Um die Isobrommaleïnsäure leichter rein zu erhalten liess ich die wässerige Lösung von Isodibrombernsteinsäure eine Stunde am Rückflusskühler kochen und schüttelte die erhaltene Lösung von Isobrommaleïnsäure mit Aether aus. Durch Verdunsten des Aethers wurde sie gewonnen. Durch Umkrystallisiren bildeten sich bis 3mm grosse ziemlich dicke Blättchen, die bei 177°-178° schmolzen.

0gr,3519 gaben 0gr,3301 Ag Br und 0gr,0047 Ag.

	Gefunden.	Berechnet.
Br	40,86	41,02

Wie bei der Darstellung der Monobrommaleinsäure, so konnte auch hier keine Kohlensäure noch Nebenproducte nachgewiesen werden.

Identität der Metabrommaleïnsäure mit der Monobrommaleïnsäure und der Parabrommaleïnsäure mit der Isobrommaleïnsäure.

Aus den Nebenproducten von der Dibrombernsteinsäuredarstellung aus Bernsteinsäure erhielt Kekulé[1] 2 Brommaleïnsäuren, die er Meta- und Parabrommaleïnsäure nannte.

Die Metabrommaleïnsäure, die bei 126°-127° schmilzt, ist identisch der Krystallform und dem Schmelzpunkt nach mit der Monobrommaleïnsäure, die rein bei 128° schmilzt.

[1] Lieb. Ann., 130, 1.

Die Parabrommaleïnsäure vom Schmelzpunkt 172° ist unzweifelhaft identisch mit der Isobrommaleïnsäure, deren Schmelzpunkt Kekulé zu 160° angibt, den ich aber bei 177° gefunden habe.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobrommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure.

Als Kekulé die Monobrommaleïnsäure entdeckte, sah er sie wegen aller ihrer Eigenschaften, ihrer grossen Löslichkeit in Wasser, ihrer Anhydridbildung, als ein Derivat der Maleïnsäure an.

Isobrommaleïnsäure wurde für ein Maleïnsäurederivat angenommen, theils wegen ihrer grossen Löslichkeit, theils weil sie aus der mit Maleïnsäure dargestellten Isodibrombernsteinsäure erhalten war.

Um diese Ansicht zu prüfen, behandelte Kekulé Monobrommaleïnsäure mit Natriumamalgam, erhielt aber immer Bernsteinsäure.

Ich wiederholte diesen Versuch unter der Vorsicht, dass kein Ueberschuss von Natriumamalgam angewandt wurde und die Reaction bei niederer Temperatur verlief.

5 Gramm Monobrommaleïnsäure wurden in wenig Wasser gelöst und dann allmählig 118 Gramm einprocentiges Natriumamalgam unter beständiger Abkühlung eingetragen. Die Reaction ging unter bedeutender Wärmeentwickelung von Statten. Gegen das Ende der Reaction erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei. Die Masse wurde nun mit der zur Bindung des Natriums nothwendigen Menge Schwefelsäure versetzt. Es entstand ein weisser pulveriger Niederschlag, der abfiltrirt wurde und durch sein ganzes Verhalten und Aussehen sich als Fumarsäure erwies. Die Lösung wurde nun mit

Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers unter Zusatz von Wasser schied sich eine neue Menge Fumarsäure aus; eine spätere Krystallisation bestand aus Fumarsäure und Bernsteinsäure, dann wurde reine Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 180° gewonnen. Zuletzt krystallisirten Gemische von Monobrommaleïnsäure und von Bernsteinsäure; dann blieb Monobrommaleïnsäure zurück.

Da bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf freie Monobrommaleïnsäure die Reaction heftig verlauft, so unterwarf ich das Natriumsalz der Säure derselben Behandlung. Die Reaction geht viel ruhiger von Statten, doch war das Resultat ganz dasselbe.

Um das Auftreten von Fumarsäure bei dieser Behandlung über jeden Zweifel zu erheben, wiederholte ich die Behandlung mit Natriumamalgam mit einem Natriumsalz von Monobrommaleïnsäure, die ich aus mit Bernsteinsäure dargestellter Dibrombernsteinsäure erhalten hatte. Fumarsäure trat in derselben Menge auf, wie bei der vorherigen Behandlung.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobrommaleïnsäure entsteht also Fumarsäure, die theilweise in Bernsteinsäure übergeht, wesshalb bei meinen Versuchen, wo kein Natriumüberschuss angewandt wurde, Monobrommaleïnsäure zurückbleiben musste. Die Bildung von Maleïnsäure konnte dabei nicht nachgewiesen werden.

In gleicher Weise wurde isobrommaleïnsaures Natrium mit Natriumamalgam behandelt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ebenfalls Fumarsäure aus. Durch fractionirte Krystallisation des ätherischen Auszuges erhielt ich noch Fumarsäure, Bernsteinsäure, Isobrommaleïnsäure.

Um zu sehen ob Maleïnsäure vielleicht durch Einwir-

kung von Natriumamalgam in Fumarsäure übergeht, liess ich auf Maleïnsäure die Hälfte der zu ihrer Ueberführung in Bernsteinsäure nothwendigen Menge Natriumamalgam einwirken. Die Lösung wurde angesäuert, mit Aether ausgeschüttet; es liessen sich aber nur Malcïnsäure und Bernsteinsäure daraus gewinnen.

Doch ist aus diesem Versuch kein Schluss zu ziehen über das Verhalten der Maleïnsäure im statu nascendi.

Umwandlung von Isobrommaleïnsäure in Monobrommaleïnsäure.

Durch Destillation von Monobrommaleïnsäure erhielt Kekulé Monobrommaleïnsäureanhydrid und Wasser, die sich nach einigem Stehen zu Monobrommaleïnsäure vereinigen.

Destillirt man Isobrommaleïnsäure, so geht dieselbe ohne Verkohlung über. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, deren eine ölartig aussieht. Beim Stehen vereinigen sich dieselben zu einer weissen Krystallmasse. Durch ihren Schmelzpunkt von 127° erweisen sich diese Krystalle als Monobrommaleïnsäure.

Die Isobrommaleïnsäure spaltet sich also beim Destilliren in Monobrommaleïnsäureanhydrid und Wasser.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Monobrommaleïnsäure und auf Isobrommaleïnsäure.

R. Anschütz[1] hat gefunden, dass Monobrommaleïnsäure durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in Isobrommaleïnsäure übergeht, und durch Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure beide Dibrombernsteinsäuren liefert.

Diese Versuche, deren Richtigkeit ich constatirte, verfolgte ich weiter.

[1] An Herrn Professor Fittig brieflich mitgetheilt.

Gepulverte Monobrommaleïnsäure wurde mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage der Einwirkung überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Pulver abgesaugt, im Vaccuum neben Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknet und von Bromwasserstoffsäure befreit.

0gr,2201 gaben 0gr,2341 Ag Br. und 0gr,0030 Ag.

	Gefunden.	Berechnet.	
		f. Brommaleïnsäure.	f. Dibrombernsteinsäure.
Br.	46,26	41,02	57,97

Die Monobrommaleïnsäure wird also durch zweitägige Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure theilweise in Dibrombernsteinsäure verwandelt.

Isobrommaleïnsäure, die gleichzeitig auf dieselbe Weise behandelt wurde, blieb vollständig unverändert, da ihr Schmelzpunkt derselbe blieb und eine Brombestimmung auf reine Isobrommaleïnsäure stimmte.

0gr,3423 gaben 0gr,3200 Ag Br. und 0gr,0063 Ag.

	Gefunden.	Berechnet.
Br.	41,13	41,02

Beide Säuren wurden nun wieder unter ganz gleichen Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure vier Tage lang stehen gelassen und gleichwie bei den oben beschriebenen Versuchen behandelt.

Das Product aus Monobrommaleïnsäure hatte folgenden Bromgehalt :

0gr,2453 gaben 0gr,3009 Ag Br. und 0gr,0011 Ag.

	Gefunden.	Berechnet.	
		f. Brommaleïnsäure.	f. Dibrombernsteinsäure.
Br.	52,21	41,02	57,97

Die Einwirkung ist also weiter fortgeschritten, sie scheint nicht zu Ende gegangen zu sein, weil sowohl die Monobrommaleïnsäure als die Dibrombernsteinsäure in kalter rauchender Bromwasserstoffsäure kaum löslich ist.

Das Product aus Isobrommaleïnsäure enthielt folgende Menge von Brom :

0gr,5504 gaben 0gr,6779 Ag Br. und 0gr,0030 Ag.

	Gefunden.	Berechnet.	
		f. Brommaleïnsäure.	f. Dibrombernsteinsäure.
Br.	53,48	41,02	57,97

Bei viertägigem Stehen wirkt also rauchende Bromwasserstoffsäure auf Isobrommaleïnsäure, während sich nach zwei Tagen keine Einwirkung zeigt.

Da nun die Art der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bekannt war, so war es interessant zu sehen, welche Dibrombernsteinsäuren dabei entstehen.

Anschütz hat, wie oben angegeben wurde, beide Dibrombernsteinsäuren aus Monobrommaleïnsäure erhalten. Doch ist dabei zu bemerken, dass Monobrommaleïnsäure durch Bromwasserstoffsäure, wenigstens theilweise, in Isobrommaleïnsäure übergeführt wird.

Es blieb mir nur noch übrig, die Producte aus Isobrommaleïnsäure zu untersuchen.

Isobrommaleïnsäure wurde mit rauchender Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 100° erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse wurde von der Bromwasserstoffsäure abgesaugt. Die abgesaugte Flüssigkeit enthielt nur ganz geringe Mengen fester Säure. Die Krystallmasse wurde mit wenig kaltem Wasser behandelt. Die jetzt davon abgesaugte Lösung gab beim freiwilligen Verdunsten im Va-

cuum Krystallblättchen vom Aussehen der Isodibrombernsteinsäure. Dieselben schmolzen bei 160° ungefähr unter Entwickelung von Br H.

0gr,1972 gaben 0gr,2616 Ag Br. und 0gr,0030 Ag.

	Gefunden.	Berechnet für Isodibrombernsteinsäure.
Br.	57,56	57,97

Die rückständige Masse wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem umkrystallisirt. Es wurden Krystalle erhalten, die sich durch ihr Aussehen, durch ihre Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser und ihr Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr als gewöhnliche Dibrombernsteinsäure erwiesen.

Es entstehen also beide Dibrombernsteinsäuren durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Isobrommaleïnsäure.

Einwirkung von Brom auf Monobrommaleïnsäure und auf Isobrommaleïnsäure.

Kekulé[1] liess in der Hoffnung Tribrombernsteinsäure zu erhalten, Brom auf Monobrommaleïnsäure einwirken und erhielt neben Bromwasserstoff, Kohlensäure und Bromoform eine sehr zerfliessliche Säure, die er ihrem Bromgehalt nach für Dibromweinsäure hielt.

Da Maleïnsäure bei gewöhnlicher Temperatur Brom addirt, so war zu erwarten, dass Monobrommaleïnsäure unter den gleichen Bedingungen gleichfalls Brom addire.

Bringt man Monobrommaleïnsäure mit Brom und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so löst sich nach einigem Umschütteln das Brom auf, indem sich die Masse erwärmt.

[1] Lieb. Ann., Suppl. Bd. I, 370.

Isobrommaleïnsäure zeigt das gleiche Verhalten und gab durchaus dasselbe Product, nur erforderte die Reaction mehr Zeit bis zu ihrer Vollendung. Bei beiden Säuren ist ein kleiner Ueberschuss an Brom nothwendig. Vortheilhaft zeigten sich folgende Verhältnisse : 10 Th. Brommaleïnsäure, 10 Th. Brom und 6 Th. Wasser. Die durch ihre Vereinigung entstandene, noch freies Brom enthaltende, dickflüssige Lösung wurde im Vacuum neben Schwefelsäure und Kali zur Krystallisation gebracht. Nach einiger Zeit bildeten sich kleine, kurznadelförmige, zu Büscheln vereinigte, durchsichtige Krystalle.

Diese schmelzen bei 136°-137°, sind ausserordentlich leicht löslich in Wasser, Alcohol, Aether, leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Sie zerfliessen an feuchter Luft.

I. $0^{gr},2533$ aus Isobrommaleïnsäure dargestellt gaben $0^{gr},3948$ Ag Br. und $0^{gr},0021$ Ag.

II. $0^{gr},3231$ aus Monobrommaleïnsäure gaben $0^{gr},5165$ Ag Br. und $0^{gr},0059$ Ag.

III. $0^{gr},2534$ aus Monobrommaleïnsäure gaben $0^{gr},3903$ Ag Br. und $0^{gr},0051$ Ag.

VI. $0^{gr},3689$ aus Monobrommaleïnsäure gaben $0^{gr},0305$ H_2O und $0^{gr},1903$ CO_2.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
Br_3	240	67,60	66,92	67,66	67,09	
C_4	48	13,53				13,77
H_3	3	0,84				0,92
O_4	64	18,03				
	355	100,00				

Diese Säure ist mithin, wie zu erwarten war, reine Tribrombernsteinsäure, welche also durch Anlagerung von Brom, sowohl aus der Monobrommaleïnsäure wie aus der Isobrommaleïnsäure entsteht.

Betrachten wir nun die Eigenschaften der Monobrommaleïnsäure und der Isobrommaleïnsäure im Vergleich mit denen der Maleïnsäure und der Fumarsäure :

1) Monobrommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure spalten sich beide durch Destillation in Monobrommaleïnsäureanhydrid und Wasser, die sich beim Umschütteln zu Monobrommaleïnsäure vereinigen.

Maleïnsäure und Fumarsäure geben bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid.

2) Durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure geht Monobrommaleïnsäure in Isobrommaleïnsäure über.

Maleïnsäure verwandelt sich bei der gleichen Behandlung in Fumarsäure.

3) Mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, addirt Monobrommaleïnsäure gleich Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter theilweiser Umlagerung zu Isobrommaleïnsäure.

Isobrommaleïnsäure reagirt unter denselben Verhältnissen nur nach einiger Zeit.

Maleïnsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, lagert rasch Bromwasserstoff an, indem sie theilweise in Fumarsäure übergeht.

Fumarsäure bleibt unverändert in der Kälte, verbindet sich mit Bromwasserstoff erst bei 100°.

4) Monobrommaleïnsäure verbindet sich mit Leichtigkeit mit Brom in der Kälte.

Bei der Isobrommaleïnsäure geht die Vereinigung mit Brom langsamer von statten.

Maleïnsäure verbindet sich augenblicklich mit Brom zu Isodibrombernsteinsäure unter theilweiser Umlagerung in Fumarsäure.

Fumarsäure und Brom vereinigen sich in der Kälte zu

Dibrombernsteinsäure nur bei lange dauernder Einwirkung.

Berücksichtigt man noch, dass die bei allen nassen Reactionen nicht umlagerungsfähige Isobrommaleinsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam Fumarsäure gibt; ferner dass die Bildung von Fumarsäure aus Monobrommaleïnsäure nur der Leichtigkeit zuzuschreiben ist, mit der Maleïnsäure in die, einem stabileren Gleichgewicht der Atome entsprechende Fumarsäure übergeht, so muss man die Isobrommaleïnsäure als Bromfumarsäure, die Monobrommaleïnsäure als Brommaleïnsäure ansehen.

Hiermit ist die einzige Erscheinung, die mit den von Professor Fittig vorgeschlagenen Constitutionsformeln im Widerspruch war, mit denselben vollständig in Einklang gebracht.

Es bleibt mir noch übrig, an der Hand der oben mitgetheilten Beobachtungen die Ansicht von Anschütz zu besprechen, welcher die Formel mit den freien Valenzen der Fumarsäure, die mit doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen der Maleïnsäure zuschreibt.

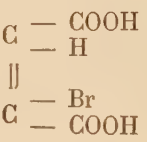
Bei der Erklärung der Isomerie der Maleïnsäure und der Fumarsäure nehmen wir unausgeglichene Valenzen an, weil wir dadurch nicht bloss einen Unterschied zwischen beiden Formeln erzielen, sondern weil wir damit die grosse Umlagerungsfähigkeit der beiden Säuren und ihre verschiedene Reactionsfähigkeit leicht und natürlich zur Anschauung bringen.

Doch darf man nicht willkürlich die gelösten Bindungen der einen oder der andern Säure zutheilen.

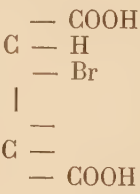
Wir schreiben derjenigen Verbindung, die bei der Destillation aus der andern entsteht (wo doch am leichtesten eine Lockerung der Bindungen der Atome zu erwarten

ist), die bei allen nassen Reactionen in die andere übergeht, die leicht und unter bedeutender Wärmeentwickelung Brom, Bromwasserstoff addirt, also der Maleïnsäure, die unausgeglichenen Valenzen zu. Bei der Fumarsäure aber, die sich mit denselben Substanzen selbst in der Wärme langsam, sehr langsam oder kaum in der Kälte verbindet, müssen wir doppeltgebundene Kohlenstoffatome annehmen.

Diese Ansicht gewinnt eine wesentliche Stütze in dem Verhalten der Bromfumarsäure gegen Bromwasserstoffsäure. Dabei entstehen beide Dibrombernsteinsäuren, was sich nur mit der Formel



für Bromfumarsäure in Einklang bringen lässt, bei der von Anschütz verlangten Formel



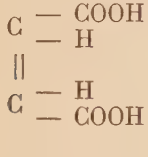
nur durch Umlagerungen zu erklären wäre. Wir haben aber gesehen, dass Brommaleïnsäure durch Bromwasserstoffsäure in Bromfumarsäure überführt wird, die umgekehrte Umwandlung aber nicht stattfindet.

Die Formeln von Anschütz sind also nicht nur mit den theoretischen Ansichten über unausgeglichene Va-

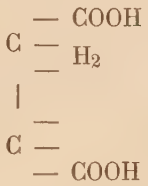
lenzen unvereinbar, sondern sie stehen auch mit den Thatsachen in vollständigem Widerspruch.

Es entsprechen also die von Herrn Professor Fittig vorgeschlagenen Constitutionsformeln

der Fumarsäure



der Maleïnsäure.

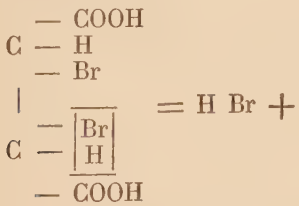


allen über beide Säuren bekannten Thatsachen und sie sind desshalb am wahrscheinlichsten.

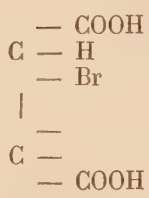
Darnach können wir auch einen Rückschluss auf die Constitution der beiden Dibrombernsteinsäuren machen.

Nur durch die Annahme der von Professor Fittig dafür gegebenen Formeln lässt sich die Bildung von Brommaleïnsäure aus Dibrombernsteinsäure und von Bromfumarsäure aus Isodibrombernsteinsäure erklären.

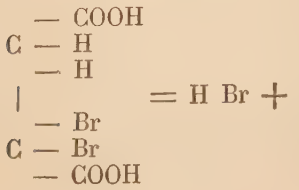
Dibrombernsteinsäure.



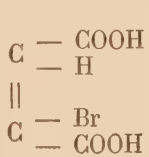
Brommaleïnsäure.



Isodibrombernsteinsäure.



Bromfumarsäure.



Zersetzung der Tribrombernsteinsäure.

Durch Anlagern von Brom an Brommaleïnsäure und Bromfumarsäure erhielt ich Tribrombernsteinsäure.

Da alle halogensubstituirten Säuren sich beim Kochen mit Wasser in verschiedener Weise zersetzen, so untersuchte ich die Tribrombernsteinsäure in dieser Richtung.

Erwärmt man eine wässerige Lösung von Tribrombernsteinsäure so fängt sie bei 60° ungefähr an Kohlensäure zu entwickeln und es spaltet sich Bromwasserstoffsäure ab. Durch kurzes Sieden wird die Zersetzung vollständig. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, ein Oel aus, das nach einiger Zeit zu weissen perlmutterglänzenden Blättchen erstarrt. Aus der Lösung scheiden sich noch lange Blättchen derselben Substanz aus.

Durch die Analyse wurde dieselbe als Dibromacrylsäure erkannt.

I. 0gr,2931 gaben 0gr,4473 Ag Br und 0gr,0073 Ag.
II. 0gr,1666 gaben 0gr,2623 Ag Br und 0gr,0072 Ag.
III. 0gr,3496 gaben 0gr,0284 H_2O und 0gr,1996 CO_2.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_3	36	15,65			15,56
H_2	2	0,87			0,94
Br_2	160	69,57	69,08	69,67	
O_2	32	13,91			
	230	100,00			

Die Dibromacrylsäure schmilzt bei 85°-86° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243°-250°.

Um ihre Löslichkeit zu bestimmen stellte ich eine bei 20° gesättigte Lösung derselben nach der Methode von V. Meyer dar. 11gr,1487 dieser Lösung wurden mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryum erwärmt und die so erhaltene Lösung von dibromacrylsaurem Baryum vom Ueberschuss abfiltrirt. Aus der Flüssigkeit fällte ich das Baryum als schwefelsaures Salz und erhielt so 0gr,1895 $BaSO_4$; dieses entspricht 0gr,3741 Dibromacrylsäure.

In 100 Th. Wasser von 20° werden also 3,472 Th. Dibromacrylsäure aufgelöst.

Aus der concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich die Dibromacrylsäure ölartig aus. Dieses Oel erstarrt augenblicklich bei der Berührung mit einem Krystall der Säure. Die wässerigen Lösungen haben eine grosse Neigung sich zu übersättigen. Dibromacrylsäure ist sehr leicht löslich in Alcohol und Aether, gut löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroïn.

Ich versuchte nun die Bildung von Dibromacrylsäure quantitativ zu verfolgen. Dieses schien mir am bequemsten zu erreichen durch die Bestimmung der Kohlensäure, die bei der Zersetzung der Tribrombernsteinsäure entsteht.

Zu diesem Zweck wurde die Tribrombernsteinsäurelösung in einem Kolben mit doppeltdurchbohrtem Korke gekocht. Durch die eine Durchbohrung ging eine unten capillar ausgezogene und spiralförmig gewundene (um das Aufsteigen von Gasblasen zu verhindern) Sicherheitsröhre, die gegen das Ende des Versuches zum Durchsaugen von CO_2 freier Luft diente. Durch die andere Durchbohrung ging ein Rückflusskühler, dessen oberes Ende mittelst eines Chorcalciumrohres mit einem Liebig'schen Kohlensäure-Absorptionsapparat in Verbindung stand.

Eine abgewogene Menge Tribrombernsteinsäure wurde in diesem Apparat gekocht, die entwickelte Kohlensäure im Kaliapparat absorbirt, und als die Gasentwickelung aufhörte, wurde Luft durchgesaugt, um alle Kohlensäure in den Kaliapparat zu verdrängen.

9gr,3579 Tribrombernsteinsäure gaben auf diese Weise 0gr,9456 CO_2.

	Gefunden.	Berechnet.
CO_2	10,11	12,30

Ich bestimmte nun annähernd die Menge der gebildeten Dibromacrylsäure durch Abwägen der auskrystallisirten Menge und Berechnen der in Lösung gebliebenen mittelst der oben angegebenen Löslichkeit der Dibromacrylsäure in Wasser von 20°. Diese Methode ist nicht genau, da die Löslichkeit der Dibromacrylsäure durch die Gegenwart von Bromwasserstoff oder von einer vielleicht durch eine andere Zersetzung entstandene Säure verändert werden kann. Um diesen Fehler zu vermindern wurde eine ziemlich grosse Menge Wasser angewandt.

11gr,193 gaben mit 100gr Wasser gekocht

	2gr,353	Dibromacrylsäure.
In Lösung blieben	3gr,472	
	5gr,825	

Gefunden.	Berechnet.
52,0 %	64,3 %

Dieser Bestimmung nach hätten 80,9 % der Tribrombernsteinsäure, der Kohlensäurebestimmung nach 81,6 % an der Zersetzung in Dibromacrylsäure Theil genommen.

Es ist damit bewiesen, dass die Zersetzung zum grössten Theil nach der Gleichung

$$C_2 H Br_3 (COOH)_2 = CO_2 + H Br + C_2 H Br_2 COOH$$

stattfindet.

Ein anderes Produkt als Dibromacrylsäure konnte ich nicht aus den Mutterlaugen gewinnen.

Zur besseren Charakterisirung der Dibromacrylsäure stellte ich den Aethyläther, das Baryum und das Calciumsalz derselben dar.

Dibromacrylsäure-Aethyläther.

Zu einer alcoholischen Lösung von Dibromacrylsäure setzte ich ein wenig concentrirte Schwefelsäure und erhitzte das Gemisch kurze Zeit. Beim Eingiessen des Reactionsproduktes in Wasser schied sich ein leicht gelblich gefärbtes Oel aus, das sich ein wenig in Wasser löst. Dieses Oel wurde zur Entfernung von Dibromacrylsäure mit Natriumcarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, von dem Wasser getrennt und getrocknet.

0gr,2954 gaben 0gr,0658 H_2O und 0gr,2558 CO_2.

	Berechnet.		Gefunden.
C_5 =	60 =	23,26	23,62
Br_2 =	160 =	62,01	
H_6 =	6 =	2,33	2,47
O_2 =	32 =	12,40	
	258	100,00	

Dieses Oel ist mithin Dibromacrylsäure-Aethyläther. Es stellt eine leicht bewegliche, wenn destillirt, wasser-

helle, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die bei 212°-214° (Quecksilber ganz im Dampf) unter geringer Zersetzung siedet.

Dibromacrylsaures Baryum.

Eine warme Lösung von Dibromacrylsäure wurde mit kohlensaurem Baryum gesättigt, vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt und auf dem Wasserbad ein wenig eingedunstet. Beim Abkühlen schieden sich kleine viereckige Blättchen aus.

0gr,3923 dieses Salzes, das ein Tag lang im Exsicator neben Schwefelsäure stand, gaben beim Erhitzen auf 100° 0gr,0264 H_2O ab und lieferten beim Glühen mit H_2SO_4 0gr,1441 $BaSO_4$.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	6,73	7,03 für $2\frac{1}{2}$ H_2O.
Ba	23,15	23,03 auf wasserfreies Salz berechnet.

Eine zweite Menge lufttrockenen Salzes durch eintägiges Stehen an der Luft gab folgendes Resultat:

0gr,1360 gaben 0gr,0099 H_2O ab bei 100°.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	7,27	7,02 für $2\frac{1}{2}$ H_2O.

Das dargestellte Salz hat also die Formel

$$(C_2HBr_2COO)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O.$$

Dibromacrylsaures Calcium.

Auf gleiche Weise wurde das Calciumsalz dargestellt. Es krystallisirt in prächtigen, langen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

I. 0gr,5190 von Salz, das 1 Tag im Exsicator neben Schwefelsäure stand, gaben 0gr,0600 H_2O und 0gr,1251 $CaSO_4$.
II. 0gr,3383 von lufttrockenem Salz gaben 0gr,0388 H_2O.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
H_2O	11,56	11,47	11,23 für $3\frac{1}{2}$ H_2O.
Ca	8,04		8,03 auf wasserfreies Salz.

Das gebildete Salz ist also nach der Formel

$$(C_2 H Br_2 COO)_2 Ca + 3\frac{1}{2} H_2O$$

zusammengesetzt.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Dibromacrylsäure.

Ich liess Dibromacrylsäure 4 Tage lang mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen. Die Dibromacrylsäure blieb dabei unverändert.

Dibromacrylsäure wurde 10 Stunden lang mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte zuerst Dibromacrylsäure aus, dann eine Säure, die bei 53° schmilzt.

Dasselbe Produkt wurde erhalten durch 16stündiges Erhitzen von Dibromacrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120°-130°. Dabei blieb auch unveränderte Dibromacrylsäure zurück.

Als das Rohr auf 160° erhitzt wurde, trat Bräunung der Flüssigkeit ein und beim Oeffnen desselben entwich Kohlensäure. Aus der Lösung krystallisirte nichts aus.

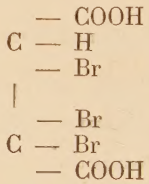
Es hatte also Zersetzung bei dieser Temperatur stattgefunden.

Die erhaltene, bei 53° schmelzende Säure, zerfliesst mit einem Tropfen Wasser zu einem Oel. Sie ist ziemlich leicht löslich in Ligroïn, aus welchem sie in durchsichtigen Blättchen auskrystallisirt. Ihrer Darstellung nach ist sie wahrscheinlich Tribrompropionsäure, doch gab ihre Analyse keine stimmende Zahlen, da sie wahrscheinlich mit Dibromacrylsäure verunreinigt war.

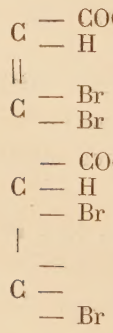
0gr,1978 gaben 0gr,3335 Ag Br. und 0gr,0038 Ag.

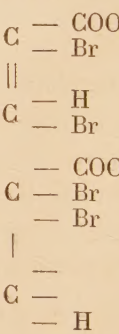
	Gefunden.	Berechnet.
Br.	73,15	77,47

Aus der Bildung der Dibromacrylsäure lässt sich kein Rückschluss auf ihre Constitution ziehen, denn aus der Tribrombernsteinsäure



können je nach der Art der Kohlensäure- und Bromwasserstoff-Abspaltung vier Dibromacrylsäuren entstehen:





Da nun die erhaltene Dibromacrylsäure sich nur sehr schwer mit Bromwasserstoff vereinigt, so sind die Formeln mit unausgeglichenen Valenzen zu verwerfen.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen über die Eigenschaften der Tribrombernsteinsäure und ihre Zersetzung, stehen in vollständigem Widerspruch mit den Angaben von Bourgoin.

Er gibt an[1], dass er durch Erhitzen von $7^{gr},7$ Dibrombernsteinsäure, 3^{ccm} Brom mit 30^{ccm} Wasser, während 21 Stunden auf 102°-103° neben Tetrabromæthan und nicht veränderter Dibrombernsteinsäure, eine überschüssiges Brom und Bromwasserstoff enthaltende Lösung von Tribrombernsteinsäure und Dibrommaleïnsäure erhalten hat, durch deren vorsichtiges Eindampfen er Tribrombernsteinsäure bekam.

Ich gebe hier die wichtigsten seiner Angaben. Bei niederer Temperatur erhalten, scheint die Säure

$$C_8 H_3 Br_3 O_8 2 H_2 O_2 \text{ zu sein } (C = 6)$$

wie eine Analyse

	Berechnet.	Gefunden.
C	12,27	13,36
H	2,00	1,8
Br	60,16	61,38

beweisen soll.

Der Bromgehalt der wasserfreien Säure wurde zu 66,46 statt 67,60 gefunden. Die Tribrombernsteinsäure tritt in dünnen, krystallinischen, nicht hygroscopischen Lamellen auf. 7,68 Th. sind in 100 Th. Wasser von 17° löslich. In wässeriger Lösung über 100° erhitzt, verliert sie Bromwasserstoff und geht in Dibrommaleïnsäure

[1] Comptes rendus, 78, p. 1441. Bulletin de la Société chimique, 1874, I, 404.

über. Für sich erhitzt, bleibt die Tribrombernsteinsäure unverändert bis 180°, bei 200° stösst sie saure Dämpfe aus und verflüchtigt sich ohne zu schmelzen.

Durch genaues Arbeiten nach den Angaben von Bourgoin, erhielt ich eine weisse, krystallinische Masse, die sich beim Erhitzen im Capillarrohr als ein Gemenge erwies. Durch Behandeln dieser Masse mit kaltem Wasser zog ich eine leicht lösliche Säure aus, es blieb eine schwer lösliche Säure zurück, die beim Erhitzen im Capillarrohr sich, ohne zu schmelzen, über 200° verflüchtigte, sich also wie Dibrombernsteinsäure oder Tribrombernsteinsäure nach den Angaben von Bourgoin erhielt. Eine Brombestimmung gab den Ausschlag für Dibrombernsteinsäure.

0gr,2309 gaben 0gr,3118 Ag Br und 0gr,0030 Ag.

	Gefunden.	Berechnet.
Br	58,36	57,97.

Aus dem in kaltem Wasser leicht löslichen Theil krystallisirten kleine, zu Halbkugeln vereinigte Kryställchen aus, die durch ihren Schmelzpunkt von 112°, durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen als Dibrommaleïnsäure erkannt wurden.

Ich glaube also nicht zu irren, wenn ich unter Hinweis darauf, dass theoretisch nur eine Tribrombernsteinsäure denkbar ist, es für sehr wahrscheinlich halte, dass Bourgoin keine Tribrombernsteinsäure unter Händen hatte, da die von mir beschriebene sowohl durch ihre Synthese, als durch ihre Zersetzung und ihre vollständige Analyse, zweifellos als solche charakterisirt ist.